UEBER DERIVATE

DES

DIPHENYLS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

AN DER

UNIVERSITÄT GÖTTINGEN

VON

ALFRED OSTEN

AUS GOSSLAR

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

GÖTTINGEN,

DRUCK DER UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON E. A. HUTH.

1874.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544702_0055

Vorliegende Arbeit, welche ich einer hohen philosophischen Facultät als Inaugural-Dissertation vorzulegen mir erlaube, wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Hübner unternommen. Ich halte es für meine Pflicht, an dieser Stelle dem Herrn Prof. Dr. Hübner für das mir sowohl bei meinem Studium überhaupt als auch insbesondere bei dieser Arbeit geschenkte Interesse meinen herzlichsten Dank zu sagen.

Obgleich die Annahme der ringförmigen oder einer ähnlichen Verkettung der Kohlenstoffatome, wie sie hauptsächlich von Kekulé vertreten wird, durchaus nicht bewiesen, auch nicht besonders wahrscheinlich ist, so lässt sich doch nicht verkennen, dass die Annahme dieser Verkettung, ob wahrscheinlich oder nicht, die Uebersicht der Benzolabkömmlinge ungemein erleichtert.

Ich will daher im Nachfolgenden die üblichste derartige Formel den Betrachtungen zu Grunde legen.

Sehr vielfach untersucht sind die Kohlenwasserstoffe, welche durch Verkettung des Benzols mit einem Fettkohlenwasserstoffe, hauptsächlich dem Methyl entstehen; sehr viel weniger dagegen die Verkettung des Benzolkohlenwasserstoffs unter sich.

Die einfachste derartige Verkettung ist die, wenn zwei Benzolkohlenwasserstoffe sich unter Verlust von zwei Wasserstoffatomen mit einer Werthigkeit vereinigen.

Der so gebildete Kohlenwasserstoff ist das Diphenyl.

Dieses Diphenyl ist bisher nur wenig untersucht worden.

Es ist zuerst von Fittig [1]) dargestellt und war es ebenfalls derselbe, welcher uns genaue Kenntniss von seinen einfachsten Abkömmlingen verschaffte.

Fittig's Untersuchungen beztehen sich aber wesentlich auf die am leichtesten zu erhaltenden Diphenylabkömmlinge, nämlich auf die, welche zwei Gruppen oder Grundstoffe für zwei Wasserstoffatome in diesem Kohlenwasserstoffe enthalten.

Meine Untersuchungen hingegen beziehen sich auf diejenigen Abkömmlinge des Diphenyls, in welchen nur eine Gruppe für ein Wasserstoffatom im Diphenyl enthalten ist.

[1]) Jahresbericht für 1862, S. 417.

Es sei hier gleich bemerkt, dass, während ich mit meiner Untersuchung beschäftigt war, von G. Schulz [1]) eine Untersuchung veröffentlicht worden ist, in welcher er einige der Verbindungen beschreibt, welche ich damals bereits untersucht, aber über die ich noch nichts veröffentlicht hatte.

Der erste Abschnitt dieser Untersuchung wird den Beweis liefern, dass man leicht ein Mononitrodiphenyl darstellen kann uud dass diese Nitroverbindung amidirt, das sogenannte Xenylamin [2]) giebt, welches Hofmann in den Rückständen der Anilinbereitung aufgefunden hat.

Nach den Untersuchungen von G. Schulz [3]) ist das Mononitrodiphenyl Paranitrodiphenyl, d. h. die Phenylgruppe (oder die Bindestelle der zwei Phenyle) steht in der grössten Entfernung von der Nitrogruppe.

Neben diesem ersten Nitrodiphenyl entsteht ein zweites Nitrodiphenyl, dessen Natur zu erforschen noch vorbehalten bleibt.

Der zweite Theil lehrt die Darstellung des Monohydroxyldiphenyls.

Der dritte Theil der vorliegenden Arbeit enthält einige Untersuchungen über ein Mononitrosulfodiphenyl.

Mononitrodiphenyl.

C_6H_5
$C_6H_4NO_2$

Zur Darstellung des Mononitrodiphenyls wurde 1 Thl. Diphenyl, nach Fittigs Angabe [4]) aus Brombenzol und Natrium bereitet, in 8 Thln. Eisessig gelöst und mit einem bedeutenden Ueberschusse von rauchender Salpetersäure, welche mit ihrem elffachen Gewichte Eisessig verdünnt war, nitrirt.

---

[1]) Berliner Berichte 1874, S. 52.
[2]) Jahresbericht für 1862, S. 344.
[3]) Berliner Berichte 1874, S. 52.
[4]) Jahresbericht für 1862, S. 417.

Zur besseren Abkühlung wurde das zum Nitriren verwandte Gefäss noch in kaltes Wasser gestellt und ist hier gleichzeitig noch zu bemerken, dass die in Anwendung gebrachte Salpetersäure $^4/_5$ Thl. des Gewichts des angewandten Diphenyls betrug.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf das Diphenyl ist in Folge der starken Verdünnung und Abkühlung eine kaum bemerkbare; nur gegen Ende der Reaction hin nimmt die Flüssigkeit eine etwas bräunlichgrüne Färbung an. Ferner tritt dann beim jedesmaligen Einträufeln der mit Eisessig verdünnten Salpetersäure eine sofort wieder verschwindende Dunkelfärbung der Flüssigkeit ein.

Lässt man nun nach vollendeter Reaction die bräunlichgrüne Flüssigkeit an einem kühlen Orte stehen, so scheiden sich nach einiger Zeit prachtvolle Nadeln des Mononitrodiphenyls ab.

Sollte jedoch durch den bei der Bereitung angewandten Eisessig die Flüssigkeit zu stark verdünnt sein, so ist es zweckmässig, zur schnelleren Abscheidung der Krystalle die Flüssigkeit in eine aus Glaubersalz und Salzsäure bereitete Kältemischung zu bringen.

Hierauf sammelt man die abgeschiedenen Krystallmassen auf einem Filter und trennt sie soviel wie möglich durch Filtration und Abpressen von der anhaftenden Mutterlauge.

Nachdem so das Mononitrodiphenyl von dem grössten Theile der Mutterlauge befreit war, wurde es noch gründlich mit kaltem Wasser ausgewaschen.

Die auf diese Art gereinigten Krystalle lässt man nun zur Entfernung des anhaftenden Wassers bei gewöhnlicher Temperatur trocknen und löst sie darauf in heissem Alkohol.

Beim Erkalten des Alkohols scheiden sich jetzt lange, feine Nadeln des Mononitrophenyls ab, welche zur vollkommenen Reinigung noch verschiedene Male aus Alkohol umkrystallisirt werden müssen.

Um noch die letzten Reste des Mononitrophenyls aus den alkoholischen Mutterlaugen zu gewinnen, kann man die letzteren stark mit Wasser verdünnen und das hierdurch abgeschiedene Mononitrodiphenyl durch Filtration davon trennen.

Das auf die oben angegebene Weise durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Mononitrodiphenyl bildet feine, lange, farblose, stark glänzende Nadeln, welche sowohl in kaltem, wie auch in kochendem Wasser unlöslich sind; dahingegen sich leicht in kochendem, weniger leicht in kaltem Alkohol lösen. Ebenso lösen sich die Krystalle leicht in Chloroform und Aether.

Der Schmelzpunkt des Mononitrodiphenyls liegt bei 113° Cels. Ueber diese Temperatur erhitzt, ist es sublimirbar und bei höherer Temperatur wird es unter schwacher Verpuffung zersetzt.

Elementaranalyse:

I. Kohlenstoff und Wasserstoff:

0,0883 Grmm. Substanz gaben mit feinem Kupferoxyd gemengt und mit Kupferoxyd unter Vorlegung von Kupfer (reducirte Kupferoxydstücke) verbrannt, nach der Verbrennung:

0,234 Grmm. CO_2 = 0,0638 Grmm. C., entsprechend 72,253 % C. und

0,04 Grmm. H_2O = 0,00444 Grmm. H oder 5,028 % H.

II. Stickstoff:

0,3588 Grmm. Substanz wurden mit Kupferoxyd unter Vorlegung von Kupfer verbrannt und ergaben bei 21° Cels. und 753 Mm. Barometerhöhe 23 cc. N., entsprechend 0,0259 Grmm. N. oder 7,2 % N.

	berechnet:		gefunden:
C_{12}	= 144	72,362 %	72,253 %
H_9	= 9	4,523 %	5,028 %
N	= 14	7,035 %	7,200 %
O_2	= 32	16,080 %	
	199	100,000 %	

Ausser dem schon oben beschriebenen Mononitrodiphenyl ist es mir gelungen, noch ein zweites Mononitrodiphenyl darzustellen, dessen Eigenschaften gänzlich von den Eigenschaften des ersten Mononitrodiphenyls abweichen.

Bisher konnte ich noch nicht die Stellung der Nitrogruppe in diesem neuen Mononitrodiphenyl erforschen; ich will es daher vorläufig als Iso-Mononitrodiphenyl bezeichnen.

Isomononitrodiphenyl.

$C_6H_5NO_2$
C_6H_5

Diese Verbindung entsteht gleichzeitig mit dem schon früher beschriebenen Mononitrodiphenyl.

Da diese Iso-Verbindung in Alkohol sehr löslich ist, so findet sie sich in den Mutterlaugen des zuerst beschriebenen Mononitrodiphenyls.

Concentrirt man nämlich die von dem ersten Mononitrodiphenyl befreite Lösung des Isomononitrodiphenyls durch Verdunsten des Alkohols an der Luft, so schiessen bald farblose, quadratische, grosse Tafeln des Isomononitrodiphenyls an.

Das Isomononitrodiphenyl ist, wie schon angegeben, leicht in Alkohol löslich.

Sein Schmelzpunkt liegt zwischen 32 – 34° Cels.

Elementaranalyse.

I. Kohlenstoff und Wasserstoff:

0,2303 Gramm des trocknen Isomononitrodiphenyls wurden mit Bleichromat und vorgelegtem Kupfer verbrannt und ergaben 0,605 Gramm Kohlensäure, entsprechend 0,165 Gramm Kohlenstoff oder 71,64 Proc. Kohlenstoff und

0,1027 Gramm Wasser, entsprechend 0,0114 Gramm Wasserstoff oder 4,9 Proc. Wasserstoff.

II. Stickstoff:

0,301 Gramm der trocknen Substanz gaben, mit Bleichromat und vorgelegtem Kupfer der Verbrennung unterworfen, bei einer Temperatur von 9° Cels. und 762,5 Mmtr. Druck 19 cc. Stickstoff, entsprechend 0,0229 Gramm Stickstoff oder 7,38 Proc. Stickstoff.

	berechnet:		gefunden:
C_{12}	= 144	72,362 %	71,64 %
H_9	= 9	4,523 %	4,90 %
N_1	= 14	7,035 %	7,38 %
O_2	= 32	16,080 %	
	199	100,000 %	

Genauere Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen waren wegen Schwierigkeiten bei der Verbrennung des Isomononitrodiphenyls nicht zu erzielen.

Monamidodiphenyl.

C_6H_5
$C_6H_4NH_2$

Behandelt man ungelöstes Mononitrodiphenyl mit Zinn und Salzsäure oder besser in Alhohol gelöstes Mononitrodiphenyl mit Zinn und Salzsäure unter Erwärmen, so erhält man nach vollendeter Reaktion einen Brei feinblättriger Krystalle.

Diese Krystalle sind die chlorwasserstoffsaure Verbindung des Monamidodiphenyls.

Man trennt die ausgeschiedenen Krystallmassen von der Zinnchlorür und Salzsäure haltigen Mutterlauge und reinigt sie durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser.

Um aus den gesammten Mutterlaugen noch das darin enthaltene salzsaure Monamidodiphenyl zu erhalten, wurden dieselben zur Ausfällung des Zinns längere Zeit mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das entstandene Schwefelzinn wurde abfiltrirt und zur Lösung des ihm noch beigemengten salzsauren Monamidodiphenyls verschiedene Male mit kochendem Wasser ausgewaschen.

Die so erhaltenen zinnfreien Lösungen des salzsauren Monamidodiphenyls wurden nun durch Eindampfen zur Krystallisation gebracht und die entstandenen Krystallmassen, wie schon weiter oben angegeben, durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigt.

Um aus den auf diese Weisen erhaltenen Mengen des salzsauren Salzes die freie Amidoverbindung zu gewinnen,

wurde das Salz in einem Kolben mit Natronlauge im Ueberschuss versetzt, darauf die Mischung stark mit Wasser verdünnt und unter öfterer Ergänzung des letzteren, der Destillation unterworfen.

Das Monamidodiphenyl destillirte mit den Wasserdämpfen als Oeltröpfchen über und zeigte sich nach dem Erkalten, in dem überdestillirten Wasser suspendirt als feine, weisse Blättchen von perlmutterartigem Glanze.

War auch das auf diese Weise erzielte Monamidodiphenyl von allen Verunreinungen frei, so schien es mir doch rathsamer, da beim Eindampfen der Lösungen des salzsauren Salzes durch Verflüchtigung der Base bedeutende Verluste eintreten, einen andern Weg zur Reingewinnung des Monamidodiphenyls einzuschlagen.

Ich filtrirte daher die beim Amidiren des Mononitrodiphenyls erhaltene, noch freie Salzsäure und Zinnchlorür enthaltende Lösung des salzsauren Amidosalzes von dem noch ungelösten, metallischen Zinn ab; verdünnte das Filtrat stark mit Wasser und fügte Natronlauge bis zur alkalischen Reaction hinzu.

Durch den Zusatz von Natronlauge wurde die Zersetzung des salzsauren Monamidodiphenyls sowohl, als auch die des Zinnchlorürs bewirkt und es fielen Monamidodiphenyl und Zinnoxydulhydrat aus der Lösung heraus.

Der entstandene Niederschlag wurde nun von der Chlornatrium und freies Aetznatron enthaltenden Lauge abfiltrirt und dann so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis in dem Filtrate weder freies Alkali, noch Chlornatrium nachzuweisen war.

Um nun aus dem auf diese Weise gereinigten Niederschlage eine Zinnoxydulhydrat freie Amidoverbindung zu erhalten, wurde derselbe mit heissem Alkohol behandelt und das in Lösung gegangene Monamidodiphenyl durch Filtration von dem ungelösten Zinnoxydulhydrat getrennt.

Nachdem die so erhaltene alkoholische Lösung des Monamidodiphenyls hinlänglich erkaltet, versetzte ich dieselbe so lange mit kaltem Wasser, bis sämmtliches Monamidodiphenyl

ausgefällt war. Ich trennte darauf die Base einfach durch Filtration von der übergehenden Flüssigkeit.

Das nach beiden Methoden erhaltene Monamidodiphenyl bildet im feuchten (abgepresst) Zustande farblose, stark atlasglänzende Blättchen, welche jedoch durch längeres Liegen unter dem Exsiccator über Schwefelsäure eine mehr gelblichbraune Farbe annehmen.

Der Schmelzpunkt des Monamidodiphenyls liegt zwischen 48—49° Cels., über diese Temperatur hinaus erhitzt, ist es flüchtig.

Das Monamidodiphenyl löst sich schwierig in kaltem, leichter in heissem Wasser und verflüchtigt sich aus letzterem unter Verbreitung eines angenehmen, aromatischen Geruches. Von Alkohol wird es leicht, sowohl in der Kälte, als auch in der Wärme gelöst; ebenso von Chloroform und Aether.

Mit Säuren bildet das Monamidodiphenyl durch Anlagerung gut krystallisirende Salze, welche meist leicht in kaltem und heissem Wasser löslich sind. [1])

Schwefelsaures Monamidodiphenyl.

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4NH_2 \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\rangle H_2SO_4$$

Das schwefelsaure Monamidodiphenyl erhält man durch Behandlung des reinen Monamidodiphenyls mit verdünnter Schwefelsäure oder, indem man das chlorwasserstoffsaure Salz der Amidoverbindung vermittelst verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die freigewordene Salzsäure verflüchtigt.

Das Salz bildet, durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt, farblose, stark glänzende Blättchen, welche in kaltem Wasser wenig, mehr in heissem löslich sind.

[1]) Wegen der Flüchtigkeit der Base habe ich es vorgezogen, das schwefelsaure Monamidodiphenyl einer Elementarbestimmung zu unterwerfen und ist daher der analytische Beleg für das Monamidodiphenyl dort zu finden.

Elementaranalyse.

I. Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0,195 Grmm. des über Schwefelsäure getrockneten schwefelsauren Monamidodiphenyls wurden vermittelst Bleichromat und vorgelegtem Kupfer der Verbrennung unterworfen und ergaben 0,4709 Grmm. CO_2, entsprechend 0,1284 Grmm. C. oder 65,85 % C., und

0,101 Grmm. H_2O entsprechend 0,0112 Grmm. H oder 5,7 % H.

II. Stickstoff-Bestimmung.

0,2135 Grmm. des gut über Schwefelsäure getrockneten schwefelsauren Salzes ergaben, auf die gewöhnliche Weise mit Bleichromat und vorgelegtem Kupfer verbrannt, bei 11° Cels. und 749,5 Mm. Druck 10,5 cc. N, welche 0,0124 Grmm. N, oder 5,8 % N entsprechen.

		berechnet:		gefunden:
C_{24}	= 288	66,05 %		65,85 %
H_{24}	= 24	5,5 %		5,7 %
N_2	= 28	6,42 %		5,8 %
S_1	= 32	7,33 %		
O_4	= 64	14,7 %		
	436	100 %		

III. Schwefelsäure-Bestimmung.

0,284 Grmm. des trocknen Salzes gaben, in Wasser gelöst und mit Chlorbaryum ausgefällt, 0,1531 Grmm. schwefelsauren Baryt, welche 0,02102 Grmm. S oder 7,4 % entsprechen.

		berechnet:		gefunden:
C_{24}, H_{24}, N_2, O_2	= 404	92,66 %		
S	= 32	7,34 %		7,4 %
	436	100,000 %		

Salzsaures Monamidodiphenyl

$$C_6H_5$$
$$C_6H_4NH_2HCl$$

Zur Reindarstellung des salzsauren Monamidodiphenyls können gleich die bei der Amidirnng des Mononitrodiphenyls vermittelst Zinn und Salzsäure erhaltenen Krystalle des salzsauren Salzes benutzt werden.

Man hat nur nöthig, die Krystalle durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser zu reinigen.

Das salzsaure Monamidodiphenyl bildet im reinen Zustande, kleine glänzende Blättchen, welche in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich sind. Durch concentrirte Salzsäure wird das Salz aus seiner wässerigen Lösung ausgefällt.

Mit Wasser gekocht, verflüchtigt es sich theilweise.

Chlorbestimmung.

I.

0,1307 Grmm. durch Liegen an der Luft und später unter dem Exsiccator über Schwefelsäure und Kalihydrat von anhängendem Wasser und Salzsäure befreiten Salzes gaben mit salpetersaurem Silber behandelt 0,0911 Grmm. AgCl, entsprechend 0,0223 Grmm. Cl oder 17,06 % Cl.

II.

0,1414 Grmm. des auf dieselbe Weise wie bei der ersten Bestimmung behandelten salzsauren Monamidodiphenyls ergaben 0,0956 Grmm. AgCl = 0,02365 Cl oder 16,725 % Cl.

	berechnet:		gefunden; I.	II.
$C_6H_4NH_2H$ – C_6H_5	170	= 82,725 %		
Cl	35,5	= 17,275 %	17,06 %	16,725 %
	205,5	100,000 %		

Genauere Chlorbestimmungen wie die vorstehenden waren wegen der leichten Flüchtigkeit des Salzes nicht zu erzielen

und musste ich mich schon, da mir kein Material weiter zur Verfügung stand, mit den obigen Resultaten begnügen.

Oxalsaures Monamidodiphenyl.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4NH_2 \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix}\Bigg\} \begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix}$$

Wurde durch Behandeln des reinen Monamidodiphenyls mit einer heissen, wässrigen Lösung von Oxalsäure erhalten.

Es bildet lange farblose Nadeln, welche schwierig in kaltem, leicht dagegen in heissem Wasser löslich sind.

In gleicher Weise löst es sich in kaltem und heissem Alkohol.

Analyse des oxalsauren Monamidodiphenyls.

0,285 Grmm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes lieferten nach der Behandlung mit Ammoniak und einer Lösung von Chlorcalcium und Glühen des hierdurch entstandenen Calciumoxalats 0,0372 Ca O, entsprechend 0,0597 Grmm. Oxalsäure oder, in Procenten auf das oxalsaure Monamidodiphenyl berechnet = 20,947 % Oxalsäure.

	berechnet:		gefunden:
$2\left(\begin{matrix} C_6H_4NH_2 \\ \vert \\ C_6H_5 \end{matrix}\right)$	= 338	= 78,972 %	
$\begin{matrix} COOH \\ \vert \\ COOH \end{matrix}$	= 90	= 21,028 %	20,947 %
	428	100,000 %	

Salpetersaures Monamidodiphenyl.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_4NH_2HNO_2 \end{matrix}$$

Wurde durch Behandeln der aus einem Monamidodiphenylsalze abgeschiedenen reinen Base mittelst sehr verdünnter,

warmer Salpetersäure und Concentration der Salzlösung auf dem Wasserbade, erhalten.

Die beim Erkalten anschiessenden Krystalle bilden feine, silberartig glänzende Blättchen, welche sich sowohl leicht in kaltem als auch in heissem Wasser lösen.

Stickstoff-Bestimmung.

0,120 Grmm. des über Schwefelsäure und Aetzkalium unter dem Exsiccator getrockneten Salzes lieferten nach der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegtem Kupfer, bei einer Temperatur von 21° Cels. und 753 Mm. Druck 13 cc. N-Gas, welche 0,0146 Grmm. N, oder 12,16 % N entsprechen.

	berechnet:		gefunden:
C_{12} H_{12} O_3	= 204 =	87,93 %	
N_2	= 28 =	12,07 %	12,16 %
	232	100,00 %	

Salzsaures Monamidodiphenyl-Platinchlorid.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_4NH_2\,HCl \\ C_6H_4NH_2\,HCl \\ C_6H_5 \end{matrix} PtCl_4 + 2\,H_2O$$

Zur Darstellung dieses Doppelsalzes versetzte ich die Lösung des salzsauren Monamidodiphenyls mit reiner Salzsäure und fügte so lange Platinchloridlösung hinzu, bis letztere vorwaltete.

Der entstandene Niederschlag wurde hierauf abfiltrirt und durch Auswaschen mittelst kalten Wassers von Platinchlorid befreit.

Im feuchten Zustande stellt das so erhaltene Salz gelb gefärbte, prachtvoll glänzende Blättchen dar, deren Farbe jedoch durchs Trocknen in eine mehr gelblichgraue übergeht.

Wasser-Bestimmung:

0,2635 Grmm. des wasserhaltigen Salzes gaben nach längerem Erhitzen auf 150° Cels. 0,2516 Grmm. wasserfreier

Substanz, entsprechend einem Wasserverluste von 0,0119 Grmm. = 4,52 %.

Platin-Bestimmung:

0,2635 Grmm. des wasserhaltigen Platindoppelsalzes lieferten nach dem Glühen 0,066 Grmm. metallischen Platins, welche 25,05 % Pt entsprechen.

	berechnet:		gefunden:
$2\left(\begin{matrix}C_6H_4NH_2HCl\\ |\\ C_6H_5\end{matrix}\right)Cl_4$	= 553	70,36 %	
Pt	= 197	25,06 %	25,05 %
$2(H_2O)$	= 36	4,58 %	4,52 %
	786	100,000 %	

Acetamidodiphenyl.

$$\begin{matrix}C_6H_5\\ |\\ C_6H_4NH{-}CO{-}CH_3\end{matrix}$$

Kocht man trocknes, reines Monamidodiphenyl mit einem Ueberschuss von Eisessig längere Zeit (24 Stunden) vor einem aufrecht stehenden Kühler, so geht das anfangs gebildete Monamidodiphenylacetat unter Wasserabspaltung nach folgender Formel =

$$\begin{matrix}C_6H_4NH_2\\ |\\ C_6H_5\end{matrix} + \begin{matrix}CH_3\\ |\\ COOH\end{matrix} = \begin{matrix}C_6H_4NH_2\,CH_3\\ |\qquad\quad |\\ C_6H_5\qquad COOH\end{matrix} = \begin{matrix}C_6H_4NHCO\\ |\qquad\quad |\\ C_6H_5\qquad CH_3\end{matrix} + H_2O$$

in Acetamidodiphenyl über.

Nach vollendeter Reaction wurde die braune ölige Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einem Krystallbrei erstarrte, so lange mit Wasser versetzt, bis das Acetamidodiphenyl vollständig ausgefällt war.

Hierauf wurde das Acetamidodiphenyl durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt und zur Entfernung der anhaftenden Essigsäure tüchtig mit kaltem Wasser ausgewaschen.

Das von Essigsäure gänzlich befreite Acetamidodiphenyl wurde nun in Alkohol gelöst, die Lösung darauf filtrirt und dann so lange mit kaltem Wasser versetzt, bis die Acetverbindung vollständig ausgefällt war.

Die ausgefällte Acetverbindung wurde hierauf abfiltrirt, getrocknet und dann zur vollkommenen Reinigung noch verschiedene Male aus Alkohol umkrystallisirt.

Das Acetamidodiphenyl bildet lange, glänzende, farblose Nadeln, welche sich sowohl leicht in kaltem, wie auch in heissem Alkohol lösen.

In kaltem Wasser löst es sich schwierig, in heissem leicht, scheidet sich aber aus letzterem beim Erkalten als weisse, gelatinöse Masse ab.

Sein Schmelzpunkt liegt bei 167° Cels., darüber hinaus erhitzt, ist es leicht flüchtig.

Elementaranalyse.

I. Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung:

0,1985 Grmm. der reinen, über Schwefelsäure unter dem Exsiccator getrockneten Substanz wurden mit chromsaurem Blei und den sonst üblichen Vorsichtsmassregeln verbrannt und ergaben 0,5781 Grmm. CO_2, entsprechend 0,1577 Grmm. C, oder 79,45% C und

0,114 Grmm. H_2O = 0,01267 Grmm. H oder 6,38% H.

II. Stickstoff-Bestimmung.

0,2255 Grmm. des gut über Schwefelsäure unter dem Exsiccator getrockneten Acetamidodiphenyls wurden mit chromsaurem Blei auf die gewöhnliche Weise verbrannt und lieferten bei 13° Cels. und 750 mm. Barometerstand 13,5 cc. N, entsprechend 0,01571 Grmm. oder 6,96% Stickstoff.

	berechnet:		gefunden:
C_{14} =	168	79,621%	79,45%
H_{13} =	13	6,161%	6,38%
N_1 =	14	6,635%	6,96%
O_1 =	15	7,583%	
	211	100,000%	

Acetamidobromdiphenyl.

$$C_6H_3Br\widehat{NHC}OCH_3$$
$$|$$
$$C_6H_5$$

Das auf die vorhin angegebene Weise erhaltene Acetamidodiphenyl wurde in der oben nöthigen Menge kalten Eisessigs gelöst und mit der theoretisch berechneten Menge Brom, welches mit seinem 5fachen Volum an Eisessig verdünnt war, unter Abkühlung des Gefässes mittelst kalten Wassers bromirt.

Die Einwirkung des Broms auf das Acetamidodiphenyl war eine sehr langsame und wurde dieserhalb die Mischung, nachdem das Brom sämmtlich zugesetzt war, während 24 Stunden sich ruhig selbst überlassen.

Hierauf wurde die Flüssigkeit, worin sich Krystallmassen abgesetzt hatten, gelinde erwärmt und dann filtrirt.

Das Filtrat wurde zur Abscheidung des Acetamidobromdiphenyls mit sehr viel kaltem Wasser verdünnt und darauf die Flüssigkeit von dem ausgefällten Acetamidobromdiphenyl durch Filtration getrennt.

Um das Acetamidobromdiphenyl von anhaftender Essig- und Bromwasserstoffsäure zu befreien, wurde dasselbe längere Zeit mit kaltem Wasser ausgewaschen und dann zur vollkommenen Reinigung verschiedene Male aus Alkohol umkrystallisirt.

Das Acetamidobromdiphenyl bildet, wenn es rein ist, farblose Nadeln und ist hier noch zu bemerken, dass es ausserordentlich schwierig ist, dasselbe frei von unzersetzter Acetverbindung und, wie mir scheint, von einem ihm isomeren Bromprodukte zu erhalten.

Der Schmelzpunkt des Acetamidobromdiphenyls liegt bei 247° Cels. Es ist leicht in heissem und kaltem Alkohol löslich; ebenso löst es sich leicht in siedendem Wasser, scheidet sich jedoch beim Erkalten als weisse, flockige Masse ab, die aus fein verfilzten Nadeln besteht.

Analyse des Acetamidobromdiphenyls.

I. Brom-Bestimmung:

0,1779 Grmm. der reinen, gut getrockneten Verbindung wurden mit Aetzkalk verbrannt und ergaben, nach Auflösung der zurückgebliebenen Masse in HNO_3, mit $AgNO_3$ gefällt 0,115 Grmm. AgBr, entsprechend 0,0489 Grmm. Brom oder 27,484% Brom.

	berechnet:		gefunden:
C_{14} =	168	57,931%	
H_{12} =	12	4,138%	
Br_1 =	80	27,586%	27,484%
N_1 =	14	4,828%	
O_1 =	16	5,517%	
	290	100,000%	

II. Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung:

0,18 Grmm. der über Schwefelsäure unter dem Exsiccator getrockneten Verbindung lieferten nach der Verbrennung mittelst Bleichromat und vorgelegtem Kupfer 0,38 Grmm. CO_2, entsprechend 0,10363 Grmm. C, oder 57,572% und

0,07 Grmm. H_2O, entsprechend 0,0077 Grmm. H, oder 4,277% H.

	berechnet:		gefunden:
C_{14} =	168	57,931%	57,572%
H_{12} =	12	4,138%	4,277%
Br_1 =	80	27,586%	
N_1 =	14	4,828%	
O_1 =	16	5,517%	
	290	100,000%	

Tabellarischer Vergleich

des von Hofmann dargestellten Xenylamins und der daraus gebildeten Salze

mit

dem in vorliegender Arbeit beschriebenen Monamidodiphenyl und den aus diesem dargestellten Salzen.

Xenylamin.	Schwefelsaures Xenylamin.	Salzsaures Xenylamin.	Salpetersaures Xenylamin.	Salzsaures Xenylaminplatinchlorid.	Oxalsaures Xenylamin.
$C_{24}H_{11}N$	$2\,C_{24}H_{11}N, H_2S_2O_8$	$C_{24}H_{11}N, HCl$	$C_{12}H_{11}N, HNO_6$	$2\,(C_{24}H_{11}N, HCl, PtCl_2) + H_2O$	Nicht dargestellt!
Weisse, nach dem Trocknen graue Nadeln od. Schuppen. Löslich in kochendem Wasser, Alkohol und Aether. Schmelzpunkt bei 45° Cels.	Kleine in Wasser schwer, in Alkohol etwas lösliche Nadeln.	Weisse Nadeln.	Weisse, in Wasser ziemlich lösliche Tafeln.	Blassgelbgraue Krystalle.	

Monamidodiphenyl.	Schwefelsaures Monamidodiphenyl	Salzsaures Monamidodiphenyl.	Salpetersaures Monamidodiphenyl	Salzsaures Monamidodiphenylplatinchlorid.	Oxalsaures Monamidodiphenyl.
C_6H_5 | $C_6H_4NH_2$	$2\left(\begin{matrix}C_6H_5\\ \vert\\ C_6H_4NH_2\end{matrix}\right)H_2SO_4$	C_6H_5 | $C_6H_4NH_2, HCl$	C_6H_5 | $C_6H_4NH_2, HNO_3$	$2\left(\begin{matrix}C_6H_5\\ \vert\\ C_6H_4NH_2, HCl\end{matrix}\right)PtCl_4 + 2H_2O$	$\left(\begin{matrix}C_6H_5\\ \vert\\ C_6H_4NH_2\end{matrix}\right)_2$ COOH | COOH
Farblose, atlasglänzende Blättchen, welche nach dem Trocknen gelblichbraun werden. Löslich in kochendem Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform. Schmelzpkt. bei 48—49° Cels.	Farblose, schwer in Wasser lösliche Blättchen.	Farblose, glänzende Blättchen, welche sowohl in kaltem, wie auch heissem Wasser löslich sind.	Feine, silberartig glänzende, in kaltem und heissem Wasser lösliche Blättchen.	Gelb gefärbte, prachtvoll glänzende Blättchen, deren Farbe durch Trocknen in eine mehr gelblichgraue übergeht.	Lange farblose Nadeln, welche schwierig in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich sind u. sich ebenfalls leicht in Alkohol lösen.

Monohydroxyldiphenyl. [1])

$$C_6H_5$$
$$|$$
$$C_6H_4OH$$

Lässt man auf eine mit Wasser zum dünnen Brei angeriebene Quantität des schwefelsauren Monamidodiphenyls eine wässerige Lösung des salpetrigsauren Kali während mehrerer Stunden einwirken, so erhält man ein Gemisch von Monohydroxyldiphenyl mit unzersetztem, schwefelsaurem Monamidodiphenyl und einer noch zu besprechenden Verbindung, die aus Monohydroxyldiphenyl entsteht.

Behandelt man jetzt das von den Mutterlaugen abfiltrirte, gelbe Gemisch von Monohydroxyldiphenyl und unzersetztem schwefelsaurem Monamidodiphenyl, zur Entfernung der beigemengten Kalisalze, längere Zeit mit kaltem Wasser und unterwirft das so gereinigte Produkt, mit Wasser versetzt, der Destillation, so ist es leicht, das Monohydroxyldiphenyl im reinen Zustande zu erhalten.

Das Monohydroxyldiphenyl geht nämlich mit den Wasserdämpfen über und bildet, nach dieser Methode gereinigt, im feuchten Zustande (nach dem Abfiltriren und Abpressen des anhaftenden Wassers) farblose, prachtvoll atlasglänzende Blätter, welche nach dem Trocknen eine mehr gelbliche Färbung annehmen.

Aus den bei der Destillation mit dem Monohydroxyldiphenyl übergegangenen Wässern wurde das noch darin gelöste Monohydroxyldiphenyl durch theilweises Verdunsten des Wassers auf dem Wasserbade gewonnen.

Das Monohydroxyldiphenyl löst sich sowohl in kaltem, als auch in heissem Wasser; ebenso ist es leicht in Alkohol und Chloroform löslich. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt es sich. Aus Chloroform umkrystallisirt, bildet es kloine Blättchen, welche nach dem Trocknen starken Atlasglanz zeigen.

Sein Schmelzpunkt liegt zwischen 151 152° Cels.; höher erhitzt, lässt es sich unzersetzt sublimiren.

---

[1]) Scheint isomer mit den von Engelhardt und Latschinoff dargestellten Oxydiphenyl zu sein, Berlin. Berichte 1873, S. 194.

Mit starker Schwefelsäure übergossen, ertheilt es derselben eine prachtvoll grüne Farbe.

Elementaranalyse:

0,1347 Grmm. des über Schwefelsäure unter dem Exsiccator getrockneten Monohydroxyldiphenyls lieferten nach der Verbrennung mittelst Bleichromats 0,419 Grmm. CO_2, entsprechend 0,1143 Grmm. C = 84,85 % C und 0,075 Grmm. H_2O, entsprechend 0,00833 Grmm. H = 6,18 % H.

	berechnet:		gefunden:
C_{12} =	144	84,71 %	84,85 %
H_{10} =	10	5,88 %	6,18 %
O_1 =	16	9,41 %	
	170	100,000 %	

Da die Ausbeute des Monohydroxyldiphenyls eine ganz ausserordentlich geringe war, der Art, dass mir nur überhaupt so viel Material zur Verfügung stand, um die oben beschriebenen Eigenschaften zu studiren und die eine, so ziemlich stimmende Analyse zu erhalten, versuchte ich in dem Glauben, dass vielleicht die grösseren Quantitäten des Monohydroxyldiphenyls in der vom Monohydroxyldiphenyl und dem schwefelsaurem Monamidodiphenyl abfiltrirten Mutterlauge resp. den Waschwässern enthalten seien, hieraus dasselbe zu gewinnen.

Zu diesem Zwecke unterwarf ich die Mutterlauge und Waschwässer aus demselben Kolben, woraus das Monohydroxyldiphenyl destillirt und auch noch Spuren von letzterem enthalten waren, der Destillation.

Anstatt aber das gewünschte Monohydroxyldiphenyl zu erhalten, bekam ich einen gänzlich andern Körper; jedoch in so geringer Menge, dass es mir nicht einmal erlaubt war, eine Analyse damit anzustellen.

Dieser Körper, welcher aller Wahrscheinlichkeit nach ein Nitroproduct des Phenols ist, bildete gelbliche, verfilzte Massen, welche aus alkoholischer Lösung in gelben Nadeln umkrystallisirten.

Auf dem Platinbleche erhitzt, verpufft er gleich anderen Nitrokörpern.

Sein Schmelzpunkt scheint zwischen 135—149° Cels. zu liegen.

Genaueres über diese Verbindung zu ermitteln, war mir bei der geringen Menge des Nitrokörpers, welche mir zu Gebote stand, nicht möglich und sei hier nur noch erwähnt, dass bei der Schmelzpunktbestimmung sich der Nitrokörper unter Entwicklung prachtvoll rother Dämpfe theilweise zu zersetzen schien.

Zur Kenntniss des Nitrosulfidiphenyls.

Uebergiesst man trocknes Mononitrodiphenyl mit reiner, concentrirter Schwefelsäure, so färbt sich dasselbe prachtvoll zinnoberroth.

Wird jetzt das Gemisch vorsichtig erwärmt, so tritt vollkommene Lösung des Mononitrodiphenyls ein und gleichzeitig geht dabei die zinnoberrothe Färbung in eine mehr bräunliche über.

Giesst man hierauf die Lösung vorsichtig in kaltes Wasser, so fällt sofort die durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Mononitrodiphenyl gebildete Nitrosulfosäure als weisse, käsige Masse aus der Flüssigkeit heraus.

Jedoch ist es nicht möglich, da das Nitrosulfidiphenyl sich sehr schnell wieder in der überstehenden Flüssigkeit löst, dasselbe durch Abfiltriren zu erhalten.

Da es mir ausserdem an grösseren Mengen Mononitrodiphenyls mangelte, so musste ich vorläufig gänzlich davon absehen, die freie Säure darzustellen. Ich habe dieserhalb das gleich zu beschreibende Baryumsalz zur Festellung der Formel einer Untersuchung unterworfen.

Nitrosulfidiphenylbaryum.

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_3NO_2 . SO_3 \\ | \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ | \\ C_6H_3NO_2 . SO_3 \end{array}\right\} Ba.$$

Zur Darstellung dieses schönen Salzes wurde die wässerige, Schwefelsäure enthaltende Lösung des Nitrosulfidiphenyls mit überschüssig zugesetzten kohlensauren Baryt längere Zeit gekocht; der entstandene schwefelsaure Baryt durch Filtration abgesondert und die Lösung des Nitrosulfidiphenylbaryums auf dem Wasserbade concentrirt.

Die concentrirte Lösung des Baryumsalzes besitzt eine seegrüne Farbe und scheiden sich aus ihr beim Erkalten lange, etwas gelblichgrün gefärbte Nadeln des Salzes ab.

Das Nitrosulfidiphenylbaryum löst sich leicht in kaltem und heissem Wasser; ebenso in wasserhaltigem Alkohol.

Baryum-Bestimmung:

I.

0,1445 Grmm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes lieferten, aus wässeriger Lösung mit H_2SO_4 ausgefällt 0,0484 Grmm. $BaSO_4$, entsprechend 0,02844 Grmm. Ba oder 19,67 % Ba.

II.

0,3284 Grmm. des gut getrockneten Salzes gaben mit Schwefelsäure behandelt 0,1087 Grmm. $BaSO_4$, entsprechend 0,0639 Grmm. Ba oder 19,79 % Ba.

	berechnet:		gefunden:	
			I.	II.
$2\left(C_6H_3NO_2.SO_3 - C_6H_5\right)$	556	80,23 %	—	—
Ba_1	137	19,77 %	19,67 %	19,79 %
	693	100,00 %		